

5

VITRAGE DE SECURITE FONCTIONNALISE

10 La présente invention concerne des vitrages présentant une double caractéristique :

- d'une part, il s'agit de vitrages dits de sécurité, en ce sens qu'ils sont aptes à retenir des éclats (notamment des éclats de verre) en cas de bris. Il s'agit notamment des vitrages conformes à la norme européenne ECE R43 ou américaine ANSI Z26.1. Ces
15 vitrages passent de préférence avec succès les deux tests décrits dans ces normes sous les termes "ball drop" et "phantom drop". La configuration la plus usuelle de ce type de vitrage est celle des vitrages feuilletés standards, constitués de deux substrats rigides essentiellement transparents (généralement des verres) entre lesquels est disposée au moins une feuille de polymère thermoplastique, qui va assurer la rétention des éclats de
20 verre en cas de besoin.

Le feuilletage, de façon connue, demande généralement un chauffage généralement sous pression des trois éléments assemblés, afin de ramollir et de rendre adhérente la feuille en thermoplastique et éventuellement de supprimer l'air résiduel entre les différents éléments du vitrage.

25 Il peut aussi s'agir de vitrages feuilletés où la feuille intercalaire est à base d'un polymère adhésif simple- ou double-face du type élastomère, ce qui évite l'opération de feuilletage à chaud mentionnée plus haut.

Elle inclut aussi les vitrages de sécurité où la fonction de rétention des éclats est obtenue par un film plastique, notamment la superposition d'une feuille thermoplastique
30 de type polyvinylbutyral et d'une feuille en polymère protectrice, du type polyéthylènetéréphtalate PET, que l'on vient faire adhérer à un substrat rigide de type verre. Ce type de film plastique est par exemple commercialisé par la société Dupont de Nemours sous le nom «Spalled Shield» ou sous d'autres noms commerciaux par la

société « 3M » ou par la société « Southwall » Cette feuille polymère peut être éventuellement transparente aux ondes électromagnétiques. Il en est de même pour le produit commercialisé par la société 3M qui est un assemblage d'un complexe d'au moins deux feuilles de thermoplastiques f'1 et f''1, les natures et les épaisseurs de
5 chacune de ces feuilles pouvant être différentes en fonction des applications recherchées.

-d'autre part, les vitrages selon l'invention sont "fonctionnalisés", en ce sens qu'ils présentent au moins une fonctionnalité conférée par une ou plusieurs couches minces et/ou un ou plusieurs éléments discontinus pouvant être de nature organique, minérale
10 ou hybride organo-minérale (ces couches ou éléments se trouvant généralement disposé(e)s contre un des substrats rigides des vitrages selon l'invention). Ils seront désignés par la suite sous le terme de « système(s) actif(s) ». Les vitrages selon l'invention peuvent en comporter un ou plusieurs.

Les premiers types de système actif intéressant l'invention sont les systèmes
15 électrochimiques en général, et plus particulièrement des systèmes électrocommandables du type vitrage à propriétés énergétiques et/ou optiques variables.

Les systèmes électrocommandables permettent, notamment, d'obtenir des vitrages dont on peut modifier à volonté l'obscurcissement/le degré de vision ou de filtration des rayonnements thermiques/solaires. Il s'agit par exemple des vitrages
20 viologènes, qui permettent de régler la transmission ou l'absorption lumineuse, comme ceux décrits dans le brevet US-5 239 406.

Les systèmes électroluminescents convertissent directement l'énergie électrique en lumière, un exemple étant décrit dans le brevet FR- 2 770 222.

Elle s'intéresse aussi aux dispositifs utilisant des systèmes électrochromes,
25 fonctionnant en transmission ou en réflexion.

Des exemples de systèmes électrochromes sont décrits dans les brevets US-5 239 406 et EP-612 826.

Les systèmes électrochromes ont été très étudiés. Ils comportent de façon connue généralement deux couches de matériaux électrochromes séparées par un
30 électrolyte et encadrées par deux électrodes. Chacune des couches électrochromes, sous l'effet d'une alimentation électrique, peut insérer réversiblement des charges, la modification de leur degré d'oxydation suite à ces insertions/désinsertions conduisant à

une modification dans leurs propriétés optiques et/ou thermiques (par exemple, pour l'oxyde de tungstène, un passage d'une coloration bleue à un aspect incolore).

Il est d'usage de ranger les systèmes électrochromes en trois catégories :

- 5 -celle où l'électrolyte est sous forme d'un polymère ou d'un gel ; par exemple un polymère à conduction protonique comme ceux décrits dans les brevets EP-253 713 ou EP-670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium comme ceux décrits dans les brevets EP-382 623, EP-518 754 et EP-532 408 ; les autres couches du système étant généralement de nature minérale,
- 10 - celle où toutes les couches sont essentiellement minérales. On désigne souvent cette catégorie sous le terme de système « tout-solide », on pourra en trouver des exemples dans le brevet EP-867 752, EP-831 360, la demande de brevet français FR-2 791 147, la demande de brevet français FR-2 781 084,
- celle où l'ensemble des couches est à base de polymères, catégorie que l'on désigne souvent sous le terme de système « tout-polymère ».

15 Il existe aussi les systèmes appelés " valves optiques " : il s'agit de films à base de polymère dans lesquels sont disposées des microgouttelettes contenant des particules aptes à se placer selon une direction privilégiée sous l'action d'un champ électrique. Un exemple en est décrit dans le brevet WO 93/09460.

Il existe aussi les systèmes à cristaux liquides, d'un mode de fonctionnement
20 similaire aux précédents : ils utilisent un film de polymère placé entre deux couches conductrices et dans lequel sont dispersées des gouttelettes de cristaux liquides, notamment nématiques à anisotropie diélectrique positive. Quand le film est sous tension, les cristaux liquides sont orientés selon un axe privilégié, ce qui autorise la vision. Hors tension, le film devient diffusant. Des exemples en sont décrits dans les
25 brevets EP-88 126, EP-268 877, EP-238 164, EP-357 234, EP-409 442 et EP-964 288. On peut aussi citer les polymères à cristaux liquides cholestériques, comme ceux décrits dans le brevet WO 92/19695 et les systèmes à cristaux liquides qui commutent avec variation de transmission lumineuse T_L .

Un second type de système actif auquel s'intéresse l'invention concerne les
30 couches ou empilements de couches dont les propriétés se modifient sans alimentation électrique, sous l'effet de la chaleur ou de la lumière : on peut citer les couches thermochromes, notamment à base d'oxyde de vanadium (un exemple en est donné dans le brevet français FR 2 809 388, les couches thermotropes et les couches photochromes.

Il peut s'agir également de systèmes photovoltaïques qui convertissent l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Dans le cadre de la présente invention et dans tout le présent texte, il faut comprendre le terme « couche » dans son sens le plus large : il peut s'agir aussi bien de matériaux minéraux que de matériaux de type organique, des polymères tout particulièrement, pouvant se présenter sous forme de films de polymère ou même de films de gel. C'est notamment le cas des gels thermotropes, par exemple ceux décrits dans les brevets EP-639 450, US 5 615 040, WO 94/20294 et EP-878 296.

Un autre type de système actif auquel s'intéresse l'invention concerne les couches ou empilements de couches à propriétés de contrôle solaire, bas-émissives, notamment à base d'une ou plusieurs couches métalliques, ou d'oxydes métalliques intercalées par des couches en diélectrique. Ces empilements peuvent être déposés sur un des substrats rigides ou être déposés sur un substrat souple du type PET (polyéthylène téréphtalate) que l'on dispose entre deux feuilles en polymère thermoplastique du type PVB (polyvinylbutyral) venant assembler les deux substrats rigides du type verre. On en trouve des exemples dans les brevets EP-638 528, EP-718 250, EP-724 955, EP-758 583 et EP-847 965.

Enfin, on peut aussi mentionner des revêtements à fonction acoustique (affaiblissement acoustique), à fonction optique (décorative, absorbante, etc.).

Concevoir des vitrages ayant la double caractéristique décrite plus haut n'est pas simple, car l'association d'un système actif et de feuilles de polymère à fonction de rétention d'éclats dans un vitrage crée des contraintes supplémentaires. Ainsi, si l'on interpose un système actif, un système électrochrome par exemple, dans un vitrage feuilleté classique entre le verre et le film intercalaire polymère, on tend à diminuer l'adhérence du film polymère au verre. Il y a donc un risque accru qu'en cas de bris du vitrage, les éclats de verre ne puissent plus être retenus en grande majorité par le film polymère, comme l'imposent les normes.

Si, pour parer à cela, on dispose le système actif sur une des faces extérieure d'un vitrage feuilleté standard (en faces 1 ou 4, selon un système de numérotation conventionnelle, dont on rappellera ci-après les règles : on appelle premier substrat S1, le substrat en contact avec l'extérieur, deuxième substrat S2 : le substrat en contact avec l'intérieur et pour un substrat feuilleté : face 1 = face du premier substrat dirigée vers l'extérieur, face 2 = face du premier substrat dirigée vers l'intérieur, face 3 = face du

second substrat dirigée vers l'extérieur en regard de la face 2, face 4 = face du second substrat dirigée vers l'intérieur), il faut alors prévoir des moyens pour le protéger du contact avec l'atmosphère ambiante, pour le protéger des détériorations chimiques ou mécaniques. Cela impose alors l'utilisation d'un substrat protecteur supplémentaire (système tri-verre). Or, un certain nombre d'applications requièrent une épaisseur nominale pour le vitrage, et il n'est pas toujours possible de proposer des vitrages (trop) épais. Cela est notamment le cas des toits automobiles, où les carrossiers installent généralement des verres feuilletés ou trempés, dont l'épaisseur globale ne peut dépasser environ 5 mm. C'est également le cas des vitrages de toiture par exemple, où le bâti ne permet le montage que de vitrages d'épaisseur prédéfinie et souvent imposée par les performances d'isolation thermique à atteindre.

Pour obvier à ce problème de protection, le système actif est généralement intercalé entre les deux substrats. Cette intégration entre les deux substrats génèrent d'autres problèmes que les intégrateurs cherchent à minimiser, voire à supprimer.

Généralement le système actif est intégré au niveau de la face 3 de l'assemblage de substrats avant l'opération de feuilletage et postérieurement à l'opération de bombage et/ou de trempe (bien entendu, lorsque les substrats doivent subir une opération de bombage et/ou de trempe).

Or l'intégration d'un système actif au niveau de la face 3 d'un substrat feuilleté dont les substrats individuellement ont subi une opération de bombage génère d'autres inconvénients auxquels la présente invention se propose de remédier.

En effet, l'intégration du système actif au niveau de la face 3 de l'assemblage s'opère en fait au niveau de la face du second substrat qui a été au contact des organes qui ont provoqué le bombage. En conséquence de ce contact entre les organes nécessaires au bombage et la face du substrat en question, il se crée inévitablement des défauts de surface au niveau de la face du substrat en question.

Ces défauts de surface peuvent conduire à des problèmes de délaminage au niveau de l'interface entre le système actif et la face 3 du substrat, ce délaminage pouvant conduire à une détérioration irréversible du vitrage complet.

La présente invention vise donc à pallier ces inconvénients en proposant un vitrage à système actif à structure simplifiée.

L'invention a alors pour objet un vitrage comportant successivement :

un premier substrat rigide, un second substrat rigide, au moins un système actif comprenant au moins une couche et disposé entre les premier et second substrat, au moins un film polymère a fonction de rétention des éclats en cas de bris du vitrage étant disposé entre le premier substrat et le second substrat, qui se caractérise en ce que le système actif se trouve sur la face intérieure du premier substrat.

Grâce au positionnement du système actif en face 2 du premier substrat, il est possible d'élaborer des vitrages sécurisés

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- 10 - le système actif est un système électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables du type système électrochrome, valve optique, système viologène, système à cristaux liquides, système électroluminescent,
- les premier et deuxième substrats sont en verre,
- il comprend au moins une feuille de polymère thermoplastique (f1), à fonction de
15 rétention des éclats en cas de bris du vitrage, entre les deux substrats,
- l'épaisseur totale (e_{1+2}) des deux substrats et de tous les autres matériaux susceptibles d'être disposés entre eux est inférieure ou égale à 8 mm, notamment inférieure ou égale à 5,5 mm, de préférence comprise entre 2 mm et 5 mm
- l'épaisseur totale (e_{1+2}) des deux substrats et de tous les autres matériaux susceptibles
20 d'être disposés entre eux est inférieure ou égale à 30 mm, de préférence comprise entre 6 mm et 25 mm,
- les deux substrats sont de dimensions et de formes substantiellement identiques,
- les deux substrats sont de dimensions différentes et de formes substantiellement identiques,
- 25 -il est muni d'un revêtement périphérique opacifiant, du type sérigraphié, notamment à la périphérie de la face intérieure du premier substrat et/ou à la périphérie de la face extérieure ou intérieure du deuxième substrat,
- il est muni d'au moins un premier joint périphérique en contact avec les faces en regard des substrats,
- 30 -il est muni d'au moins un deuxième joint périphérique en contact avec les chants des substrats,
- le(s) premier et/ou deuxième joint(s) périphérique(s) est (sont) rapporté(s) ou obtenu(s) par extrusion ou obtenu(s) par encapsulation,

-le deuxième joint périphérique, ou au moins l'un d'entre eux s'il y en a plusieurs, est affleurant à la face extérieure du premier substrat,

-le premier et/ou le deuxième joint périphérique ou au moins l'un d'entre eux s'il y en a plusieurs, remplit au moins partiellement une gorge périphérique ouverte délimitée par un retrait entre les deux substrats,

-le premier et/ou le deuxième joint périphérique est traversé par des éléments de connectique du système actif et/ou contient au moins en partie des éléments de renfort mécanique.

L'invention a également pour objet, plus particulièrement, le mode de réalisation où le vitrage est un vitrage feuilleté, avec au moins deux verres S1, S2 assemblés par feuilletage, muni d'un système actif disposé de préférence sur la face 2 (du substrat S1) : c'est alors la feuille thermoplastique entre les substrats S1 et S2 qui assume principalement la fonction de sécurité (rétention d'éclats en cas de bris).

L'invention a pour objet toutes les applications des vitrages décrits précédemment, notamment pour le bâtiment comme vitrage de toiture ou de façade et pour l'industrie automobile en tant que toit-automobile (ouvrant ou non), les latérales, les lunettes arrières, ou une portion de pare-brise.

L'invention a aussi pour objet le véhicule automobile ainsi équipé, avec de préférence le(s) vitrage(s) selon l'invention affleurant à la carrosserie.

L'invention sera maintenant décrite en détails à l'aide d'exemples non limitatifs illustrés par les figures suivantes :

-la figure 1 est vue de face de la face 2 objet de l'invention,

-la figure 2 est une vue en coupe selon AA de la figure 1,

-la figure 3 est une vue en coupe selon BB de la figure 1,

-la figure 4 est une vue de face de la face 2 objet de l'invention, pour un autre mode de réalisation, et laissant apparaître les lignes d'ablation laser,

-la figure 5 est une vue en coupe selon DD de la figure 4,

-la figure 6 est une vue en coupe selon EE de la figure 4.

Sur les dessins annexés, certains éléments peuvent être représentés à des dimensions plus grandes ou plus petites que dans la réalité, et ce afin de faciliter la compréhension de la figure.

L'exemple illustré par les figures 2 et 3, concerne un vitrage 1 de toit auto. Il comprend successivement, de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitacle, deux verres S1,

S2, qui sont des verres clairs (ils peuvent aussi être teintés) silico-sodo-calciques de respectivement 2,1 mm ; 2,1 mm d'épaisseur par exemple.

Les verres S1 et S2 sont de même taille et de forme globalement rectangulaire. Leurs dimensions sont 900 x 500 mm². Par ailleurs, le verre S1 est recouvert
5 partiellement en périphérie d'un émail 7, déposé par une technique connue de sérigraphie.

Le verre S1 représenté en figures 2 et 3 comporte en face 2 un empilement de couches minces de type électrochrome tout solide.

Le verre S1 est feuilleté au verre S2 par une feuille f1 thermoplastique en
10 polyuréthane (PU) de 0,8 mm d'épaisseur (elle peut être remplacée par une feuille d'éthylènevinylacétate (EVA) ou de polyvinylbutyral (PVB).

L'empilement de couches minces électrochrome tout solide comporte un empilement actif 3 placé entre deux collecteurs de courant 2 et 4. Le collecteur 2 est destiné à être au contact de la face 2. Un premier réseau de fils conducteurs 5 (visible en
15 figure 1) ou un dispositif équivalent permet d'amener du courant électrique au collecteur 4 ; un second réseau de fils conducteurs 6 (également visible en figure 1) ou un dispositif équivalent permet d'amener du courant électrique au collecteur inférieur 2.

Les collecteurs 2 et 4 et l'empilement actif 3 peuvent être soit sensiblement de
20 dimensions et de formes identiques, ou soit sensiblement de dimensions et de formes différentes, et on conçoit alors que le cheminement des collecteurs 2 et 4 sera adapté en fonction de la configuration. Par ailleurs, les dimensions des substrats en particulier S1 peuvent être essentiellement supérieures à celles de 2, 4 et 3.

Les collecteurs 2 et 4 sont de type métallique ou du type TCO (Transparent
25 Conductive Oxide) en ITO, SnO₂:F, ZnO:Al, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO. Selon les configurations, ils peuvent être supprimés et dans ce cas les amenées de courant 5 et 6 sont directement en contact avec l'empilement actif 3.

Une forme préférée de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer sur la face 2 une première couche SiOC de 50 nm surmontée d'une seconde couche en SnO₂:F de
30 400 nm (deux couches de préférence déposées successivement par CVD sur le verre float avant découpe).

Une seconde forme de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer en face 2 un bicouche constitué d'une première couche à base de SiO₂ dopée ou non (notamment

dopé avec de l'aluminium ou du bore) d'environ 20 nm surmontée d'une seconde couche d'ITO d'environ 100 à 600 nm (deux couches de préférence déposées successivement, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud).

5 Une autre forme de réalisation du collecteur 2 consiste à déposer en face 2 une mono couche constituée d'ITO d'environ 100 à 600 nm (une couche de préférence déposée, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud)

10 Le collecteur 4 est une couche d'ITO de 100 à 500 nm, également déposée par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique sur l'empilement actif.

Sur la figure 1, les amenées de courant 5 sont des fils métalliques associés à des clinquants métalliques. Les fils métalliques sont par exemple en tungstène (ou en cuivre, en molybdène), éventuellement recouverts de carbone, partiellement oxydés, d'un diamètre compris entre 10 et 100 µm et préférentiellement compris entre 20 et 50
15 µm, rectilignes ou ondulés, déposés sur une feuille de PU par une technique connue dans le domaine de pare-brise chauffants à fils, par exemple décrite dans les brevets EP-785 700, EP-553 025, EP-506 521, EP-496 669.

Une de ces techniques connues consiste dans l'utilisation d'un galet de pression chauffé qui vient presser le fil à la surface de la feuille de polymère, ce galet de pression
20 étant alimenté en fil à partir d'une bobine d'alimentation grâce à un dispositif guide-fil. Les clinquants métalliques sont de manière connue des bandes de cuivre recouvertes éventuellement d'un alliage d'étain, d'épaisseur totale typiquement égale à 50 µm et de largeur comprise entre 3 et 8 mm.

Les amenées de courant selon une autre forme de réalisation sont obtenues par
25 une technique de sérigraphie, déposées directement sur les zones émaillées de la face 2. Cette sérigraphie, notamment à base d'argent, peut aussi être déposée sur la couche d'ITO. Une pâte conductrice peut également jouer le rôle d'amener de courant et dans ce cas, elle est en contact de la couche d'ITO ou de la couche d'email présente en face 2.

30 L'empilement actif 3 représenté en figures 2 et 3 se décompose de la façon suivante :

- une couche de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium hydraté de 40 à 100 nm, (elle peut être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté de 40 à 300 nm), alliée ou non à d'autres métaux,
- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- 5 - une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm,
- une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 370 nm.

Par ailleurs, le vitrage représenté en figures 1, 2 et 3 incorpore (non représenté
10 sur les figures) un premier joint périphérique en contact avec les faces 2 et 3, ce premier joint étant adapté pour réaliser une barrière aux agressions chimiques extérieures.

Un deuxième joint périphérique est en contact avec le chant de S1, le chant de S2 et la face 4, de manière à réaliser : une barrière, un moyen de montage avec le véhicule, une étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur, une fonction esthétique, un
15 moyen d'incorporation d'éléments de renfort.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention représenté en figures 4, 5, 6 qui se distingue, du mode représenté en figures 1, 2, 3, par le fait que la couche 2 d'ITO recouvre toute la surface de la face 2 (visible en figure 4).

Afin d'éviter des courts-circuits entre les différents éléments du système, il est
20 nécessaire de procéder à une ablation superficielle de certaines zones de l'assemblage, cette ablation étant réalisée par exemple par une technique de margeage laser. En particulier, en figures 4, 5 et 6, on a représenté par le repère 8, une ablation laser de la couche 2 d'ITO seule, de manière à conformer une zone périphérique en ITO qui soit isolée électriquement de la zone centrale.

25 Par ailleurs, en figures 4 et 5, on a représenté par le repère 9, une ablation laser de la couche 2 d'ITO, de l'empilement actif 3, le collecteur 4, de manière à permettre une alimentation électrique sans court-circuit de chacun des collecteurs.

Et enfin, en figures 4 et 6, on a représenté par le repère 10, une ablation laser de l'empilement actif 3, du collecteur 4, de manière à réaliser un isolement électrique entre
30 les 2 collecteurs de courant.

Le vitrage 1 incorpore des connecteurs électriques qui permettent de commander le système actif via une alimentation électrique. Ces connecteurs électriques sont du type de ceux utilisés pour les vitrages chauffants.

Selon d'autres variantes, l'empilement actif 3 « tout solide » peut être remplacé par d'autres familles d'électrochromes du type polymère.

Ainsi, par exemple, une première partie formée d'une couche de matériau électrochrome ou autrement appelée couche active, en poly(3, 4-éthylène-dioxythiophène) de 10 à 10000 nm, de préférence de 50 à 500 nm; en variante il peut s'agir de l'un des dérivés de ce polymère, est déposée par des techniques connues de dépôt par voie liquide (pulvérisation ou « spray coating », trempage ou « dip coating », pulvérisation rotative ou « spin coating » ou par coulée), ou encore par électrodéposition, sur un substrat revêtu de sa couche conductrice inférieure ou supérieure formant l'électrode (l'anode ou la cathode) ou plus généralement l'amenée de courant. Quel que soit le polymère constituant cette couche active, ce polymère est particulièrement stable, notamment au UV, et fonctionne par insertion-désinsertion d'ions lithium (Li⁺) ou alternativement d'ions H⁺.

Une seconde partie jouant le rôle d'électrolyte, et formée d'une couche d'épaisseur comprise entre 50 nm à 2000 µm, et de préférence comprise entre 50 nm à 1000 µm, est déposée par une technique connue de dépôt par voie liquide (pulvérisation ou « spray coating », trempage ou « dip coating », pulvérisation rotative ou « spin coating » ou par coulée), entre les première et troisième parties sur la première partie ou encore par injection. Cette seconde partie est à base de polyoxyalkylène, notamment du polyoxyéthylène. En variante, il peut s'agir d'un électrolyte de type minéral, à base par exemple d'oxyde hydraté de tantale, de zirconium, ou de silicium.

Cette seconde partie d'électrolyte déposée sur la couche de matériau électrochrome active, elle-même supportée par le substrat en verre ou analogue, est alors revêtue par une troisième partie dont la constitution est analogue à la première partie, à savoir cette troisième partie se décompose en un substrat, revêtu d'une amenée de courant (fils conducteurs, fils conducteurs + couche conductrice, couche conductrice uniquement), cette amenée de courant étant elle-même recouverte par une couche active.

Selon encore un autre mode de réalisation, l'empilement actif résulte électrochrome est obtenu à partir d'un film polymère auto-supporté. Ce film auto-supporté est défini de la manière suivante : il s'agit d'un film en polymère qui incorpore à la fois les deux couches de matériau électrochrome et l'électrolyte, et présentant ses propres propriétés mécaniques (tenue, rigidité...)

Selon une première variante de ce film auto-supporté, il est obtenu à partir d'un système plus complexe appelé réseau interpénétré de molécules de 3, 4-éthylène-dioxythiophène (PEDT) ou de ses dérivés et de polyoxyalkylène.

Une définition d'un réseau interpénétré (ou RIPS) est la suivante : c'est une
5 matrice d'au moins deux polymères réticulés l'un dans l'autre. C'est un alliage de polymère qui combine les propriétés des polymères qui le constituent. Ce sont des matériaux dans lesquels les tailles des domaines délimités par l'enchevêtrement des polymères réticulés est généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Selon une deuxième variante de ce film auto-supporté, il est obtenu à partir d'un
10 système simple appelé réseau semi-interpénétré ou (semi-RIPS), les molécules de 3, 4-éthylène-dioxythiophène sont polymérisées dans un réseau de polyoxyalkylène (l'électrolyte). Par exemple, le réseau de polyoxyalkylène résulte de la copolymérisation radicalaire d'un polyoxyéthylène (POE) mono fonctionnel et d'un polyoxyéthylène (POE) bifonctionnel en proportions et longueurs variables. On appelle réseau semi-
15 interpénétré toute matrice constituée d'au moins un réseau polymère et d'au moins un second polymère enchevêtré dans le premier réseau et ne formant pas un second réseau.

Quelle que soit la variante de ce film auto-supporté et suivant ses conditions d'obtention, il est possible d'obtenir une pluralité de configurations de films allant d'un système à trois couches (hors couches électroconductrices formant les électrodes) bien
20 distinctes (deux couches électrochromes séparées par une couche d'électrolyte) analogue dans sa constitution à celle obtenue avec le premier mode de réalisation à un système dont les interfaces sont plus ou moins diffuses, voire plus qu'une seule couche présentant des gradients de composition. Néanmoins, la conductivité électronique de l'une au moins des couches actives est suffisante pour remplacer les couches
25 conductrices par un réseau de fils.

Ainsi, on réalise des RIPS ou des semi-RIPS dont la composition est par exemple la suivante.

POE	PC (poly carbonate)	PEDT
50 %	50 %	10 %
80 %	20 %	5 %

Le ratio POE/PC est exprimé en pourcentage du monomère initial. Le
30 pourcentage de PEDT est exprimé par rapport au pourcentage de monomère de POE. La

composition du réseau POE/PC est conforme à celle du mélange initial en monomère. Par contre le pourcentage de PEDT dans le réseau final est fonction du temps de polymérisation du monomère EDT. L'épaisseur du RIPS ou du semi-RIPS ainsi obtenu est comprise entre 50 à 2000 μm et de préférence comprise entre 250 à 500 μm .

5 Selon un autre mode de réalisation du système actif, l'empilement 3 conforme un système actif de type électroluminescent :

On distingue une première famille dans laquelle le matériau électroluminescent organique de la couche mince est constitué à partir de molécules évaporées (OLEDs) comme par exemple le complexe d' AlQ_3 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminium), le DPVBi (4,4'-(diphényl vinylène biphényl)), le DMQA (diméthyl quinacridone) ou le DCM (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran). Dans ce cas, on associe au niveau de chacune des faces de la couche mince des couches supplémentaires favorisant le transport des porteurs électriques (trous et électrons), ces couches supplémentaires sont respectivement appelées "HTL" et "ETL" pour "Hole Transporting Layer" et "Electron Transporting Layer". De plus, afin d'améliorer l'injection des trous au niveau de la couche HTL, cette dernière est associée à une couche appelée "HIL" pour "Hole Injection Layer" constituée par exemple de phtalocyanine de cuivre ou de zinc,

Une seconde famille dans laquelle le matériau électroluminescent organique de la couche mince est constitué à partir de polymères (PLEDs) comme par exemple le PPV pour poly(*para*-phénylène vinylène), le PPP (poly(*para*-phénylène), le DO-PPP (poly(2-décyloxy-1,4-phénylène), le MEH-PPV (poly[2-(2'-éthylhexyloxy)-5-méthoxy-1,4-phénylène vinylène]), le CN-PPV (poly[2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phénylène-(1-cyanovinylène)]) ou les PDAF (poly(dialkylfluorène), la couche de polymère est associée également à une couche qui favorise l'injection des trous (HIL) constituée par exemple du PEDT/PSS (poly(3,4-éthylène-dioxythiophène/ poly(4-styrène sulfonate)),

Une troisième famille dans laquelle le matériau électroluminescent inorganique est constitué d'une couche mince par exemple de sulfures tel que ZnS:Mn ou SrS:Ce ou d'oxydes tel que $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}$ ou $\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_4\text{:Mn}$. Dans ce cas, on associe à chacune des faces de la couche mince électroluminescente, une couche isolante réalisée à partir d'un matériau diélectrique, par exemple du Si_3N_4 , du BaTiO_3 ou du $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Une quatrième famille dans laquelle le matériau électroluminescent inorganique est constitué d'une couche épaisse de luminophore tel que par exemple du ZnS:Mn ou

du ZnS :Cu, cette couche étant associée à une couche isolante en matériau diélectrique par exemple de BaTiO₃, ces couches étant généralement réalisées par sérigraphie.

Quel que soit le type du système électroluminescent, organique ou inorganique, en couches minces ou épaisses, l'empilement de couches comprenant notamment la
5 couche électroluminescente, est associé à deux électrodes, (une cathode et une anode dans le cas des systèmes organiques).

Ces électrodes sont similaires à celles déjà envisagées pour les systèmes actifs de type électrochrome.

De même, au moins un des verres peut être teinté dans la masse, notamment
10 teinté en bleu ou en vert, en gris, bronze ou brun.

Les substrats utilisés dans l'invention peuvent aussi être à base de polymère (PMMA, PC...). On note aussi que les substrats peuvent avoir des formes géométriques très variées : il peut s'agir de carrés ou de rectangles, mais aussi de tout polygone ou profil au moins partiellement courbe, défini par des contours arrondis ou ondulés (rond,
15 ovale, « vagues », etc...).

L'un des substrats formant le vitrage peut être opaque, opacifié, ou miroir.

Les vitrages peuvent constituer un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques, d'un vitrage pour le bâtiment, d'un rétroviseur, d'un hublot ou d'un pare-brise d'avion, ou d'une fenêtre de toit, un vitrage intérieur ou
20 extérieur pour le bâtiment, un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, un vitrage de protection d'objet du type tableau, un écran anti-éblouissement d'ordinateur, un mobilier verrier.

Par ailleurs, au moins un des deux verres peut être recouvert d'un revêtement comportant une autre fonctionnalité (cette autre fonctionnalité pouvant être par
25 exemple un empilement anti-solaire, un empilement anti salissure ou autre). En tant qu'empilement anti-solaire, il peut s'agir d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique et comprenant au moins une couche d'argent. On peut ainsi avoir des combinaisons du type

-S1/couches anti-solaire/système actif/thermoplastique/S2.

30 -S1/système actif/thermoplastique/S2.

-S1/thermoplastique/système actif/thermoplastique/S2.

Le thermoplastique peut être choisi parmi le PVB, PU, EVA

On peut aussi déposer le revêtement anti-solaire non pas sur un des verres, mais sur une feuille de polymère souple du type PET (polyéthylènetéréphtalate).

Pour des exemples de revêtements anti-solaires, on peut se reporter aux brevets EP 826 641, EP844 219, EP 847 965, WO99/45415, EP 1 010 677.

5 Sans sortir du cadre de l'invention, on peut noter cependant certaines adaptations en fonction des applications ou des utilisations de l'invention :

Ainsi, pour des applications relevant du bâtiment, les amenées de courant 5 peuvent ne pas comporter de fils métalliques et dans ce cas être composées uniquement de clinquants métalliques ou autre bandes électroconductrices qui seront disposées en
10 contact direct avec le collecteur 4.

Par ailleurs dans des configurations pour lesquelles un feuilletage de deux substrats S1 et S2 est requis, on pourra alors utiliser l'un et/ou l'autre des substrats pour apporter à l'ensemble des fonctionnalités propres, comme les fonctions de contrôle solaire ou de basse émissivité telles que décrites ci-dessus, apportées par des
15 multicouches déposés sur la face 1 ou sur la face 4, ou des fonctions d'antisalissure (revêtement hydrophile, hydrophobe, auto-nettoyant) apportées par des matériaux déposés sur la face 1.

Une application particulière dans laquelle la technique du feuilletage est utilisée est constituée par les vitrages actifs destinés à l'aviation.

20 Après avoir trempé le substrat S1, on dépose sur la face 2 de ce dernier le système actif. Sur la face 3 du substrat S2, on vient déposer une couche chauffante à base d'ITO. Ce vitrage feuilleté incorporant un système actif peut être utilisé avec d'autres vitrages feuilletés typés aviation (sans système actif), comme par exemple celui conforme aux dispositions du brevet FR2766651. On remarque que le vitrage feuilleté
25 incorporant le système actif conserve ses fonctionnalités à des températures de l'ordre de -50°C et résiste aux cycles de pression/dépression.

Une autre application dans laquelle la technique du feuilletage est rencontrée est constituée par le domaine des vitrages blindés latéraux ou pare-brises ou lunettes arrière ou toits. Une structure selon les enseignements de l'invention est alors intégrée au sein
30 de configuration de vitrages blindés (se reporter à WO 01/000403 et FR 2764841).

De même dans une configuration en double vitrage, le vitrage comportant le système actif dans la configuration suivante : substrat (S1) /système actif / polymère fl

/ substrat (S2) peut être monté dans un double-vitrage en particulier pour un emploi dans le secteur du bâtiment.

Le vitrage comportant le système actif est alors associé à une lame de gaz (air sec, argon, mélange argon/air, selon des techniques connues) et à un second verre voire
5 à un second ensemble de verres feuilletés. Les deux ensembles de verres sont séparés par un intercalaire métallique (typiquement à base d'aluminium) comportant des agents déshydratants ou par un intercalaire organique comportant des agents déshydratants et associés avec des mastics d'étanchéité et de scellement. La lame de gaz est typiquement d'épaisseur comprise entre 6 mm et 20 mm. Les verres sont d'épaisseur comprise entre 4
10 mm et 25 mm Les verres pourront être trempés pour répondre aux normes de sécurité propres à chaque application. Ils pourront être clairs, colorés dans la masse ou recouverts d'un revêtement opacifiant sur une partie de leur surface, en particulier pour des besoins esthétiques. Le feuilletage est assuré par une technique connue d'assemblage à chaud et sous pression en utilisant une ou plusieurs feuille(s) de PVB
15 transparent, coloré ou opale, d'épaisseur 0.38 mm ou 0.76 mm placée(s) entre les verres. Le second verre ou le second ensemble de verres feuilletés peut apporter des fonctions supplémentaires comme des fonctions de contrôle solaire, des fonctions de basse-émissivité, des fonctions d'affaiblissement acoustique ou de décoration.

Les fonctions de contrôle solaire et de basse-émissivité sont classiquement
20 apportées par des empilements de couches minces généralement à base d'argent qui sont déposées sur la face de verre qui est au contact de la lame de gaz du double-vitrage. La fonction de contrôle solaire peut aussi être apportée par des multicouches du type TCO/Métal/TCO déposées sur une feuille de polymère du type PET ou par un multicouche de feuilles de polymères, et qui seront alors inclus par feuilletage dans le
25 second ensemble de verres feuilletés.

Les fonctions d'affaiblissement acoustique sont apportées par un PVB qui a subi un traitement spécifique pour améliorer les performances acoustiques du verre feuilleté (comme les produits feuilletés commercialisés sous le nom SGG Stadip Silence).

On peut ainsi avoir les configurations de double vitrage suivantes :

- 30 -Substrat S1 /système actif/f1/S2//lame de gaz// multicouche à fonction de contrôle solaire ou à fonction bas-émissive/Verre,
- Substrat S1/système actif/f1/Substrat S2/Lame de gaz//Verre/PVB/multicouche à fonction de contrôle solaire/PVB/Verre

-Substrat S1/système actif/f1/substrat S2//lame de gaz//couche de contrôle solaire ou à fonction bas-émissive/Verre/PVB/Verre

-Substrat S1/système actif /f1/Substrat S2//lame de gaz//Verre/PVB/Verre

5 Des fonctions anti-reflet pourront être apportées sur toutes les faces des substrats verriers au contact avec du gaz (air extérieur, air intérieur ou lame de gaz du double-vitrage) ou sur certaines faces seulement, en fonction de l'aspect optique souhaité.

L'invention telle que décrite précédemment offre de multiples avantages :

-elle permet l'obtention de vitrage de sécurité à structure simplifiée. Le vitrage objet de l'invention comporte essentiellement deux substrats qui enserrant un empilement actif.
10 Auparavant, le respect des normes de sécurité nécessitait le recours à un vitrage à trois substrats dit tri-verre. En outre, le dépôt en face 2 de l'empilement actif 3 permet de s'affranchir du dépôt d'une couche de protection anti-solaire pour l'empilement actif, la couche TCO étant suffisamment réfléchissante vis-à-vis du rayonnement infra rouge.

REVENDICATIONS

1. Vitrage comportant successivement :

- un premier substrat rigide (S1),
- 5 - un second substrat rigide (S2),
- au moins un système actif (3) comprenant un empilement comprenant au moins une couche mince et disposé entre les substrats (S1 et S2) ,
- au moins un film polymère (f1) a fonction de rétention des éclats en cas de bris du vitrage étant disposé entre le substrat (S1) et le substrat (S2), *caractérisé en ce que le*
- 10 système actif (3) se trouve sur la face intérieure (2) du substrat (S1)

2. Vitrage selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* le système actif est un système électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables du type système électrochrome, valve optique, système viologène, système à cristaux liquides, système électroluminescent.

- 15 3. Vitrage selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* le système actif est une couche mince ou un empilement de couches minces à fonction thermique, du type bas-émissif ou anti-solaire, à fonction acoustique, du type revêtement d'affaiblissement acoustique, à fonction optique du type décoratif ou absorbant, thermochrome, ou thermotrope.

- 20 4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* les substrats (S1) et (S2) sont en verre.

5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'épaisseur totale (e_{1+2}) des substrats (S1) et (S2) et de tous les autres matériaux susceptibles d'être disposés entre eux est inférieure ou égale à 8 mm, notamment
- 25 inférieure ou égale à 5,5 mm, de préférence comprise entre 2 mm et 5 mm.

6. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisé en ce que* l'épaisseur totale (e_{1+2}) des substrats (S1) et (S2) et de tous les autres matériaux susceptibles d'être disposés entre eux est inférieure ou égale à 30 mm, de préférence comprise entre 6 mm et 25 mm.

- 30 7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* les substrats (S1) et (S2) sont de dimensions et de formes substantiellement identiques.

8. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce que* les substrats (S1) et (S2) sont de dimensions différentes et de formes substantiellement identiques,

5 9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'un revêtement périphérique opacifiant, du type sérigraphié, notamment à la périphérie de la face (2) située sur le substrat (S1) et/ou à la périphérie de la face (3) ou (4) située sur le substrat (S2), notamment au niveau de zones émaillées ou au niveau de couches électroconductrices.

10 10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'au moins un trait de margeage positionné en périphérie de la face (2) située sur le substrat (S1) et/ou à la périphérie de la face (3) située sur le substrat (S2),

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'au moins un premier joint périphérique en contact avec les faces en regard des substrats.

15 12. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'au moins un deuxième joint périphérique en contact avec les chants des substrats.

20 13. Vitrage selon l'une des revendications 11 ou 12, *caractérisé en ce que* le(s) premier et/ou deuxième joint(s) périphérique(s) est (sont) rapporté(s) ou obtenu(s) par extrusion ou obtenu(s) par encapsulation.

14. Vitrage selon l'une des revendications 12 ou 13, *caractérisé en ce que* le deuxième joint périphérique, ou au moins l'un d'entre eux s'il y en a plusieurs, est affleurant à la face extérieure du premier substrat.

25 15. Vitrage selon l'une des revendications 10 à 14, *caractérisé en ce que* le premier et/ou le deuxième joint périphérique ou au moins l'un d'entre eux s'il y en a plusieurs, remplit au moins partiellement une gorge périphérique ouverte délimitée par un retrait entre les deux substrats.

30 16. Vitrage selon l'une des revendications 10 à 15, *caractérisé en ce que* le premier et/ou le deuxième joint périphérique est traversé par des éléments de connectique du système actif et/ou contient au moins en partie des éléments de renfort mécanique.

17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* s'agit d'un vitrage pour l'industrie automobile, notamment un toit-automobile, ou d'un vitrage pour le bâtiment, notamment un vitrage de toiture.

5 18. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* passe le tests de sécurité des normes ECE R43 et ANSI Z26.1.

19. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, *caractérisé en ce qu'il* s'agit d'un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques, d'un vitrage pour le bâtiment, d'un rétroviseur, d'un hublot ou d'un pare-brise d'avion, ou d'une fenêtre de toit.

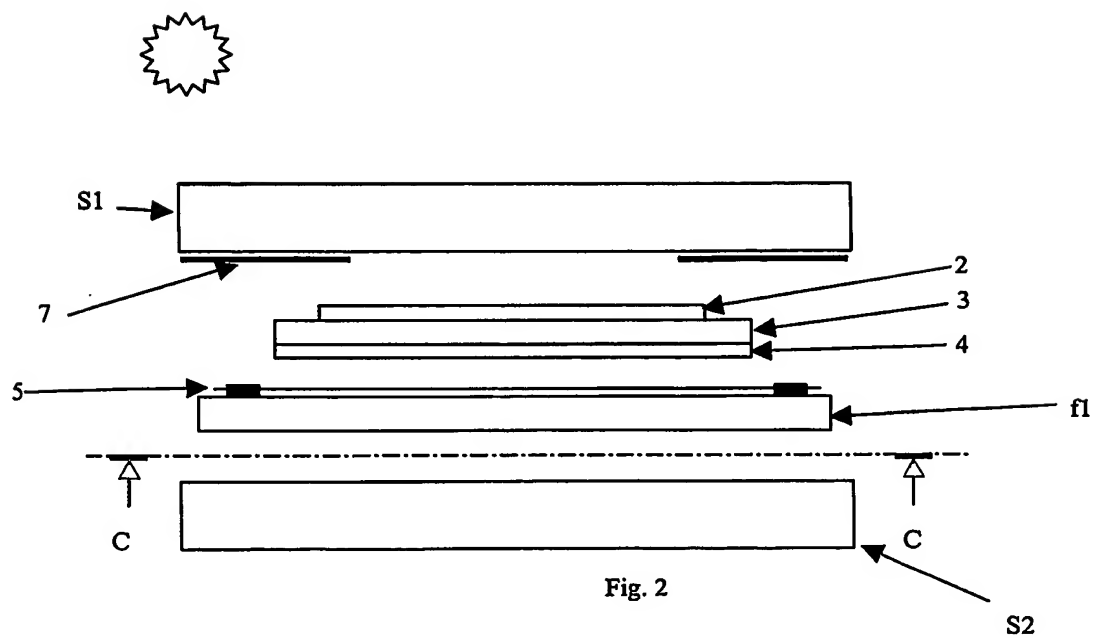
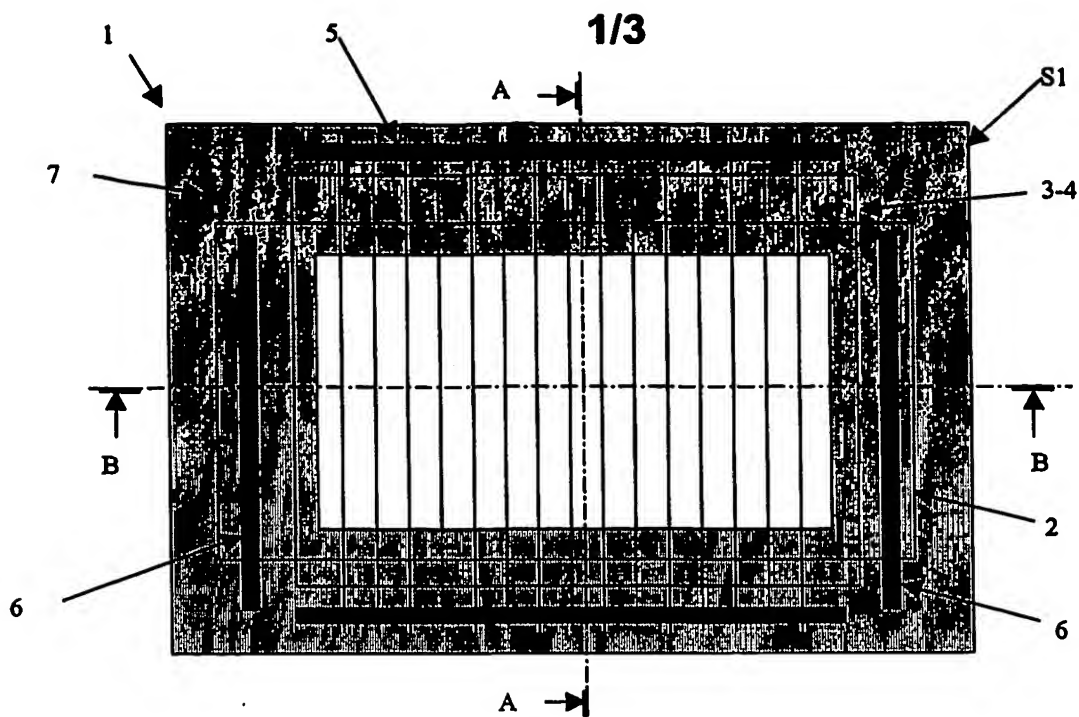
10 20. Vitrage selon l'une quelconque des revendications, *caractérisé en ce qu'il* s'agit :

- d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment,
- d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé,
- d'un vitrage de protection d'objet du type tableau,
- 15 -d'un vitrage blindé,
- d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur,
- d'un mobilier verrier.

21. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comprend au moins un substrat transparent, plan ou bombé, clair ou teinté dans la
20 masse, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe.

22. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comporte un substrat opaque, opacifié, miroir.

23. Véhicule automobile, *caractérisé en ce qu'il* est équipé du vitrage selon l'une des revendications précédentes, en tant que toit-automobile ou non, de préférence
25 affleurant à la carrosserie.



2/3

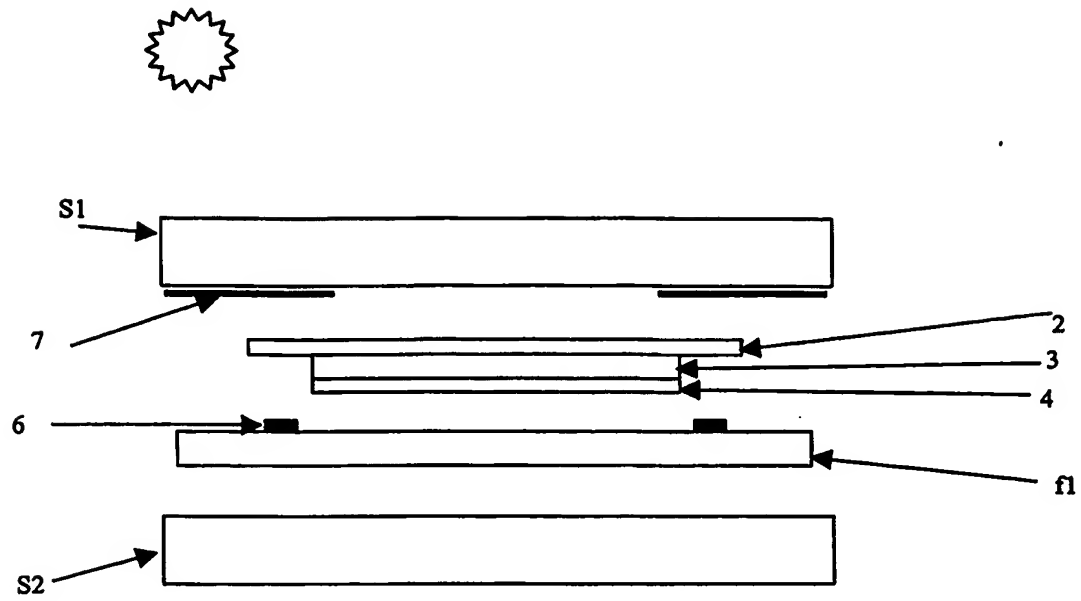


Fig. 3

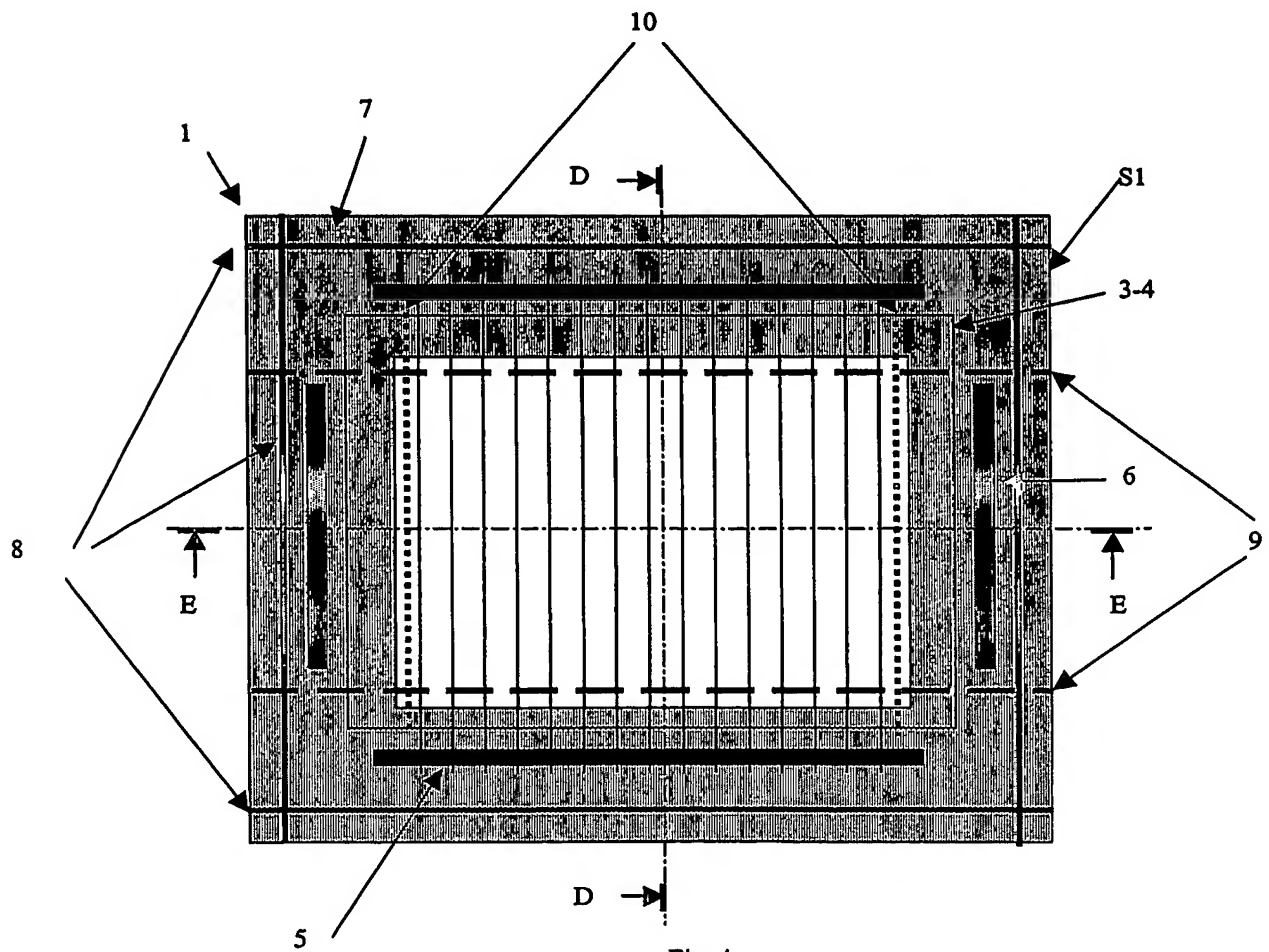


Fig. 4

3/3

